

03599.000091



## PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
YUSUKE FUKUCHI ) : Examiner: Not Yet Assigned  
Application No.: 10/766,854 ) : Group Art Unit: Not Yet Assigned  
Filed: January 30, 2004 )  
For: PROCESSING APPARATUS AND )  
METHOD ) : March 1, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

## SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of the following foreign application:

JP 2003-389876, filed November 19, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicant

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 411672v1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2003年11月19日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-389876  
Application Number:

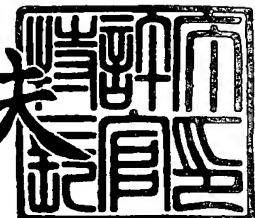
[ST. 10/C] : [JP 2003-389876]

出願人      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2004年 2月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 256681  
【提出日】 平成15年11月19日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C23C 16/511  
【発明者】  
  【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
  【氏名】 福地 祐介  
【特許出願人】  
  【識別番号】 000001007  
  【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代理人】  
  【識別番号】 100110412  
  【弁理士】  
  【氏名又は名称】 藤元 亮輔  
  【電話番号】 03-3523-1227  
【手数料の表示】  
  【予納台帳番号】 062488  
  【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
  【物件名】 特許請求の範囲 1  
  【物件名】 明細書 1  
  【物件名】 図面 1  
  【物件名】 要約書 1  
  【包括委任状番号】 0010562

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

被処理基体の表面に酸窒化処理により絶縁膜を形成する処理方法であって、前記被処理基体に窒素原子を含むプラズマを照射して前記被処理基体の表面を窒化するステップと、

前記窒化された前記被処理基体の前記表面に酸素原子を含むプラズマを照射して酸化するステップとを有する方法。

**【請求項2】**

前記窒化ステップ及び前記酸化ステップは、前記被処理基体を支持台の上に載置して行い、当該支持台の温度は600℃以下に維持されていることを特徴とする請求項1記載の方法。

**【請求項3】**

前記被処理基体はシリコンを含み、前記絶縁膜は、酸化膜換算膜厚(EOT)が3.0nm以下となるように、前記窒化ステップ及び／又は酸化ステップの処理時間を制御することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

**【請求項4】**

前記窒化ステップは、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のうち少なくとも一種類以上からなる気体、又はH<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>の混合気体、あるいは、それらをHe、Ne、Ar、Kr、Xeのうち少なくとも一種類以上の気体で希釈した混合気体を処理ガスとして使用することを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれか一項記載の方法。

**【請求項5】**

前記酸化ステップは、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>又はそれらをHe、Ne、Ar、Kr、Xe、N<sub>2</sub>のうち少なくとも一種類以上の気体で希釈した混合気体を処理ガスとして使用することを特徴とする請求項1乃至4のうちいずれか一項記載の方法。

**【請求項6】**

前記酸化ステップは、前記プラズマから前記被処理基体に入射するイオンエネルギーを5eV以下に設定することを特徴とする請求項1乃至5のうちいずれか一項記載の方法。

**【請求項7】**

前記被処理基体はシリコンを含み、前記酸素ステップは、前記絶縁膜のシリコン及びシリコン酸窒化膜との界面近傍位置での窒素原子濃度が5%以下の濃度になるように酸素原子濃度を制御することを特徴とする請求項1乃至6のうちいずれか一項記載の方法。

**【請求項8】**

前記窒化ステップは、前記絶縁膜中に含まれる前記窒素原子の含有量が面密度換算で3×10<sup>-4</sup>cm<sup>-2</sup>以上1.5×10<sup>-5</sup>cm<sup>-2</sup>以下になるように、処理時間を制御することを特徴とする請求項1乃至7のうちいずれか一項記載の方法。

**【書類名】**明細書

**【発明の名称】**処理方法及び装置

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、一般には、処理方法及び装置に係り、特に、プラズマ処理方法及び装置に関する。本発明は、例えば、半導体素子の絶縁膜の膜厚制御のためのプラズマ処理に好適である。

**【背景技術】**

**【0002】**

従来MOS (Metal Oxide Semiconductor) 型半導体素子の絶縁膜として用いられてきた二酸化シリコン膜は、高いバンドギャップエネルギーや優れた界面特性をもち、高い信頼性を必要とする半導体素子特性を支えてきた。しかしながら超LSIの高集積化が進む現在では、MOSトランジスタのゲート絶縁膜の膜厚は2 nmを切るまでに薄膜化が進んでいる。

**【0003】**

このような薄膜領域においては従来利用されてきた二酸化シリコン膜では急激な絶縁耐圧の低下や、直接トンネル電流によるリーク電流が著しく増加する為、絶縁膜としての性能を維持することが困難となる。また従来の二酸化シリコン膜は1000°C以上に加熱されたシリコン基板を酸素ガス、或いは水蒸気雰囲気下で酸化して形成されていたが、そのような高温処理は基板に対する熱負荷が高く、基板中にすでに形成された不純物の再拡散を引き起こし微細化の妨げとなっていた。

**【0004】**

そこで、従来の二酸化シリコン膜を絶縁層として持つMOS型半導体素子同様の性能及び物理膜厚を維持しつつ、また実効的な膜厚を薄膜化する効果のある誘電率の高い材料(High-k)を絶縁膜として使うことが検討されている。中でもシリコン窒化膜やシリコン酸窒化膜は従来の半導体素子を製造するプロセスとの親和性が高いうえに、P+PoLyゲート電極に打ち込まれたボロンの基板への拡散を抑制するといった優れた特性をもつことから90 nmノード以降のゲート絶縁膜材として有望視されている。

**【0005】**

シリコン窒化膜、及びシリコン酸窒化膜の形成としては、アンモニア(NH<sub>3</sub>)及びモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いた、熱CVD法やプラズマCVD法等によるシリコン基板上へシリコン窒化膜を堆積する方法や、窒素やNH<sub>3</sub>等の窒素含有雰囲気中で急速に800~1200°Cまで加熱し窒化を行い形成する方法や、シリコン基板上に熱酸化法を用いてシリコン酸化膜形成し、そのシリコン酸化膜をN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等の窒素含有雰囲気中で加熱して窒化する方法が考えられている。熱窒化処理を行う例としては、例えば、特許文献1がある。

**【特許文献1】特開2002-198522号公報**

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0006】**

しかしながら、このような従来の方法で形成された窒化膜は、SiO<sub>2</sub>膜に比べて膜中の固定電荷や、界面準位が多く存在しフラットバンド電圧シフトや電子移動度の低下等の問題が生ずる場合があることが指摘されている。また高温加熱して膜中に窒素を導入する場合、シリコン基板中に既に形成されている不純物が再拡散を起こす虞があり、浅い接合の形成を困難とし微細化の妨げともなる。

**【0007】**

そこで、本発明は、高温加熱によらない方法で、高い信頼性を有する絶縁膜を形成する処理方法及び装置を提供することを例示的目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0008】**

本発明の一側面としての処理方法は、被処理基体の表面に酸窒化処理により絶縁膜を形成する処理方法であって、前記被処理基体に窒素原子を含むプラズマを照射して前記被処理基体の表面を窒化するステップと、前記窒化された前記被処理基体の前記表面に酸素原子を含むプラズマを照射して酸化するステップとを有する。

#### 【0009】

前記窒化ステップ及び前記酸化ステップは、前記被処理基体を支持台の上に載置して行い、当該支持台の温度は600°C以下に維持されていることが好ましい。前記被処理基体はシリコンを含み、前記絶縁膜は、酸化膜換算膜厚(EOT)が3.0nm以下となるよう、前記窒化ステップ及び／又は酸化ステップの処理時間を制御することが好ましい。前記窒化ステップは、例えば、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>のうち少なくとも一種類以上からなる気体、又はH<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>の混合気体、あるいは、それらをHe、Ne、Ar、Kr、Xeのうち少なくとも一種類以上の気体で希釈した混合気体を処理ガスとして使用する。前記酸化ステップは、例えば、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>又はそれらをHe、Ne、Ar、Kr、Xe、N<sub>2</sub>のうち少なくとも一種類以上の気体で希釈した混合気体を処理ガスとして使用する。

#### 【0010】

前記酸化ステップは、前記プラズマから前記被処理基体に入射するイオンエネルギーを5eV以下に設定することが好ましい。前記被処理基体はシリコンを含み、前記酸素ステップは、前記絶縁膜のシリコン及びシリコン酸窒化膜との界面近傍位置での窒素原子濃度が5%以下の濃度になるように酸素原子濃度を制御することが好ましい。前記窒化ステップは、前記絶縁膜中に含まれる前記窒素原子の含有量が面密度換算で $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下になるように、処理時間を制御することが好ましい。

#### 【0011】

本発明の更なる目的又はその他の特徴は、以下、添付図面を参照して説明される好ましい実施例によって明らかにされるであろう。

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明によれば、高温加熱によらない方法で、高い信頼性を有する絶縁膜を形成する処理方法及び装置を提供することができる。より具体的には、高い誘電率を備えつつ膜中の固定電荷、界面準位密度の低い高品質の絶縁膜を提供することができる。更に、絶縁膜中に導入された窒素原子により緻密で、ボロン等の不純物を基板側へ拡散するのを防ぐことができ、単体で絶縁膜として使用することも可能な他、他の高誘電率材の下地膜としても使用することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

以下、本発明の一実施例としてのプラズマ処理装置（以下、単に、「処理装置」という。）100を添付図面を参照して詳細に説明する。ここで、図1は、処理装置100の概略断面図である。処理装置100は、同図に示すように、図示しないマイクロ波発生源又は高周波源に接続され、真空容器（又はプラズマ処理室）101、被処理基体102、支持体（又は載置台）103、温調部104、ガス導入部105、圧力調節機構106、誘電体窓又は高周波透過手段107、マイクロ波供給手段又は高周波電力供給手段108を有し、被処理基体102に対してプラズマ処理を施す。

#### 【0014】

マイクロ波発生源は、例えば、マグネットロンからなり、例えば、2.45GHzのマイクロ波を発生する。但し、本発明は、0.8GHz乃至20GHzの範囲からマイクロ波周波数を適宜選択することができる。マイクロ波は、その後、図示しないモード変換器によりTM、TEモードなどに変換されて導波管を伝搬する。マイクロ波の導波経路には、アイソレーターやインピーダンス整合器などが設けられる。アイソレーターは、反射されたマイクロ波がマイクロ波発生源に戻ることを防止し、そのような反射波を吸収する。イ

ンピーダンス整合器は、マイクロ波発生源から負荷に供給される進行波と負荷により反射されてマイクロ波発生源に戻ろうとする反射波のそれぞれの強度と位相を検知するパワーメータを有し、マイクロ波発生源と負荷側とのマッチングをとる機能を果たすものであって、4Eチューナ、EHチューナやスタブチューナ等から構成される。

#### 【0015】

プラズマ励起手段としては誘導結合型、容量結合型、表面波型、マグネットロン型、エレクトロンサイクロトロン共鳴型等のいずれのプラズマ源についても適用可能であり、また窒化処理と酸化処理はそれぞれ同じプラズマ源であっても、別のプラズマ源であってもよい。

#### 【0016】

プラズマ処理室101は、被処理基体102を収納して真空又は減圧環境下で被処理基体102にプラズマ処理を施す真空容器である。なお、図1においては、被処理基体102を図示しないロードロック室との間で受け渡すためのゲートバルブなどは省略されている。

#### 【0017】

被処理基体102は、支持体103に載置される。必要があれば、支持体103は高さ調節が可能に構成されてもよい。支持体103は、プラズマ処理室101に収納され、被処理基体102を支持する。

#### 【0018】

温調部104は、ヒータなどから構成され、例えば、600°C以下、例えば、200°C以上400°C以下の処理に適した温度に制御される。温調部104は、例えば、支持体103の温度を測定する温度計と、温度計が測定した温度が所定の温度になるように、例えば、温調部としてのヒータ線への図示しない電源からの通電を制御する制御部とを有する。

#### 【0019】

600°C以下としたのは、高温であると基板中に既に形成された不純物の拡散を促進して微細化を阻害するからである。図7に、シリコン結晶中のボロン(B)及びリン(P)の拡散係数温度依存性を示す。一般に、熱酸化は800°C以上(通常1000°C前後)で行われる。これに対して、本実施形態のように600°C以下にすると、拡散係数が800°Cの場合と比較して一桁以上低下し、基板内の不純物がプラズマ処理中に拡散することを防止することができる。

#### 【0020】

ガス導入部105は、プラズマ処理室101の上部に設けられ、プラズマ処理用のガスをプラズマ処理室101に供給する。ガス導入部105は、ガス供給手段の一部であり、ガス供給手段は、ガス供給源と、バルブと、マスフローコントローラと、これらを接続するガス導入管を含み、マイクロ波により励起されて所定のプラズマを得るために処理ガスや放電ガスを供給する。プラズマの迅速な着火のために少なくとも着火時にXeやAr、Heなどの希ガスを添加してもよい。希ガスは反応性がないので被処理基体102に悪影響せず、また、電離しやすいのでマイクロ波投入時のプラズマ着火速度を上昇することができる。もっとも後述するように、ガス導入部105を、例えば、処理ガスを導入する導入部と不活性ガスを導入する導入部に分けて、これらの導入部を別々の位置に配置してもよい。

#### 【0021】

本実施形態では、酸窒化処理を行うので、窒化処理用のガスと酸化処理用のガスとを使用する。被処理基体102を酸化表面処理する酸化性ガスとしては、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>などが挙げられ、被処理基体102を窒化表面処理する窒化性ガスとしては、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>の混合気体などが挙げられる。上述したように、かかる処理ガスは、He、Ne、Ar、Kr、Xe、N<sub>2</sub>のうち少なくとも一種類以上の気体で希釈した混合気体から構成されてもよい。

**【0022】**

圧力調節機構106は、プラズマ処理室101の下部又は底部に設けられ、圧力調整弁106a、図示しない圧力計、真空ポンプ106b及び図示しない制御部と共に圧力調節機構を構成する。図示しない制御部は、真空ポンプ106bを運転しながら、プラズマ処理室101の圧力を検出する圧力計が所定の値になるように、プラズマ処理室101の圧力を弁の開き具合で調整する圧力調整弁106a（例えば、VAT製の圧力調整機能付きゲートバルブやMKS製排気スロットバルブ）を制御することによって調節する。この結果、圧力調節機構106を介して、プラズマ処理室101の内部圧力を処理に適した圧力に制御する。圧力は、好ましくは、13mPa乃至1330Paの範囲、より好ましくは、665mPaから665Paの範囲が適当である。真空ポンプ106bは、例えば、ターボ分子ポンプ（TMP）により構成され、図示しないコンダクタンスバルブなどの圧力調整バルブを介してプラズマ処理室101に接続されている。

**【0023】**

誘電体窓107は、マイクロ波発生源から供給されるマイクロ波をプラズマ処理室101に透過すると共にプラズマ処理室101の隔壁として機能する。

**【0024】**

スロット付平板状マイクロ波供給手段108は、マイクロ波を誘電体窓107を介してプラズマ処理室101に導入する機能を有し、スロット付無終端環状導波管でも、同軸導入平板マルチスロットアンテナでも、マイクロ波を平板状に供給できるものであれば適用可能である。本発明のマイクロ波プラズマ処理装置100に用いられる平板状マイクロ波供給手段108の材質は、導電体であれば使用可能であるが、マイクロ波の伝搬ロスをできるだけ抑えるため、導電率の高いAl、Cu、Ag/CuメッキしたSUSなどが最適である。

**【0025】**

例えば、スロット付平板状マイクロ波供給手段108がスロット付無終端環状導波管である場合、冷却水路とスロットアンテナが設けられている。スロットアンテナは誘電体窓107表面の真空側に干渉による表面定在波を形成する。スロットアンテナは、例えば、半径方向のスロット、円周方向に沿ったスロット、略T字形状の同心円状又は螺旋状に配置された多数のスロット、又は、Vの字形状の一対のスロットを4対有する金属製の円板である。なお、被処理基体102面内において、ばらつきのない均一な処理を全面に渡って行うためには、被処理基体102上において面内均一性の良好な活性種が供給されることが重要である。スロットアンテナは少なくとも一本以上のスロットを配置することで、大面積に渡ってプラズマを生成させることが可能となり、プラズマ強度・均一性の制御も容易になる。

**【0026】**

以下、処理装置100による酸窒化膜（絶縁膜）の形成動作を図9を参照してについて説明する。まず、まず公知のRCA及び、希フッ酸洗浄法により表面を清浄化した洗浄の終了した被処理基体102が支持台103に搭載される。次に、圧力調節機構106を介してプラズマ処理室101内を真空排氣する。続いて、ガス供給手段の図示しないバルブが開口され、マスフローコントローラを介して処理ガスが所定の流量でガス導入部105からプラズマ処理室101に導入される。次に、圧力調整弁106aを調整してプラズマ処理室101内を所定の圧力に保持する。また、マイクロ波発生源よりマイクロ波を、マイクロ波供給手段、誘電体窓107を介してプラズマ処理室101に供給し、プラズマ処理室101内でプラズマを発生させる。マイクロ波供給手段108内に導入されたマイクロ波は、自由空間よりも長い管内波長をもって伝搬し、スロットから誘電体窓107を介してプラズマ処理室101に導入され、誘電体窓107の表面を表面波として伝搬する。この表面波は、隣接するスロット間で干渉し、表面定在波を形成する。この表面定在波の電界により高密度プラズマを生成する。プラズマ生成域の電子密度が高いので処理ガスを効率良く解離できる。また、電界が誘電体近傍に局在するので、電子温度はプラズマ生成域から離れると急速に低下するため、デバイスへのダメージも抑制できる。プラズマ中の

活性種は、被処理基体102近辺に拡散等で輸送され、被処理基体102の表面に到達する。

### 【0027】

本実施形態では窒化処理（ステップ1100）後にガス源を交換して酸化処理（ステップ1200）を行い、同一の処理室101において窒化処理と酸化処理の両方を行う。かかる様子を図2を参照して説明する。ここで、図2は、絶縁膜の形成を説明するための概略断面図である。より具体的には、図2(a)は、洗浄終了後の被処理基体102の概略断面図である。図2(b)は、窒化処理後の被処理基体102の概略断面図である。図2(c)は、酸素処理後の被処理基体102の概略断面図である。

### 【0028】

発生した窒素プラズマ205を被処理基体102に暴露することによって、図2(b)に示すように、被処理基体102上にシリコン窒化膜201を形成する。所望の膜厚のシリコン窒化膜を形成後、放電及びプロセスガス供給を停止し、再度真空容器内を排気手段により十分排気する。排気後、ガス導入手段105により酸化プロセスガスを導入し、処理室101内を所定の圧力に制御する。続いて、マイクロ波供給手段108より誘電体窓107を介してマイクロ波を投入し、プラズマPを生成する。ここで発生した酸素プラズマ206を被処理基体102に暴露することによって、図2(c)に示すように、被処理基体102上にシリコン窒化膜をシリコン酸窒化膜（絶縁膜）202に改質する。204は空間固定電荷である。絶縁膜の膜厚は、好ましくは、酸化膜換算膜厚(Effective Oxide Thickness:EOT) 3.0nm以下であることが好ましい。

### 【0029】

本実施形態において、被処理基体102上に形成されたシリコン窒化膜201は従来の手法により形成された窒化膜と同様に、シリコン基板102とシリコン窒化膜201との界面付近にはシリコンの結晶格子の歪みがもたらすシリコンと窒素の結合状態が不完全な領域が存在し、界面準位203として働く欠陥が存在しており、また絶縁膜中にはシリコン原子や窒素原子の結合が終端されずダングリングボンドとして存在し空間固定電荷として振舞う。しかしながらプラズマ窒化処理工程後に行われるプラズマ酸化処理工程において、反応性の高い酸素プラズマが界面近傍に存在する歪んだ原子配列を再構成し、シリコン基板界面を原子レベルで平坦化すると共にシリコン原子及び窒素原子間の結合歪みを緩和する。さらに膜中に存在するダングリングボンドを終端することで、界面準位や固定電荷の少ない高品質な絶縁膜を得ることが可能となる。

### 【0030】

本実施形態では、シリコン窒化膜を形成する工程を行う処理室と、続いて酸化を行う処理室とを同一としたが、これらは別であってもよい。その場合ウェハロードロックチャンバーを備えたクラスター形式の装置を用い窒化膜形成工程から酸化工程に至るまでの一連の処理を高真空中で行なうことが望ましい。かかる例を図8に示す。図8は、処理システムの概略ブロック図である。処理システムは、プラズマ処理室301と、プラズマ処理室302と、基板ロード室303と、搬送室304と、搬送手段305とを有する。プラズマ処理室301及び302は、図1に示す処理装置100を備え、基板ロード室303は、酸窒化処理後の被処理基体102を格納する。搬送室304は、被処理基体102を搬送可能な搬送手段（ロボット）を備えてこれを制御する図示しない制御部を有する。搬送手段305は、360度回転可能な基部と被処理基体102を保持及び搬送し、プラズマ処理室301及び302、並びに、基板ロード室303との間で被処理基体102を受け渡すことが可能な機構を有する。搬送室304と搬送手段305は、クラスターツールなど当業界で周知のいかなる技術をも適用することができるため、ここでは詳しい説明は省略する。

### 【0031】

動作においては、搬送手段305は洗浄終了後の被処理基体102を基板ロード室303又はその他の格納部から受け取り、プラズマ処理室301に導入する。プラズマ処理室301は被処理基体102にプラズマ窒化処理を行う。プラズマ窒化処理後に搬送手段3

05は、被処理基体102をプラズマ処理室301から受け取り、プラズマ処理室302に導入する。プラズマ処理室302は被処理基体102にプラズマ酸化処理を行う。プラズマ酸化処理後に搬送手段305は、被処理基体102をプラズマ処理室302から受け取り、基板ロード室303に格納する。

#### 【0032】

本実施形態の絶縁膜は、高い誘電率を備えつつ膜中の固定電荷、界面準位密度の低い高品質の絶縁膜である。更に、絶縁膜中に導入された窒素原子により緻密で、ボロン等の不純物を基板側へ拡散するのを防ぐことができ、単体で絶縁膜として使用することも可能なほか、他の高誘電率材の下地膜としても使用することが可能である。

#### 【0033】

本実施形態は、窒素プラズマによるシリコン窒化膜形成後に、プラズマ酸化処理を行うことによって、シリコン基板とシリコン窒化膜界面付近及び膜中に活性な酸素原子を導入している。この結果、膜中に存在するシリコンや窒素原子の再配列が起こり界面に生じている歪みの緩和や、ダンギングボンドとの再結合によってシリコン窒化膜で問題となる界面準位や固定電荷などの種々の欠陥を低減することが可能となる。更に、窒化処理、酸化処理を共に600℃以下の低温で処理可能なプラズマプロセスを用いるため、基板に対する熱負荷を低く抑えた絶縁膜の形成が可能となり、基板中に形成された不純物の再拡散を生じることが無く微細化に必要な浅い接合の形成の妨げとなることがない。このとき形成された絶縁膜の膜質は、シリコン基板上に初めに形成される窒化膜の処理条件及びシリコン窒化膜を酸化する時の処理条件により変更することが可能である。

#### 【0034】

シリコン窒化膜の膜厚及び膜中に導入される窒素原子の含有量は初めに形成されるシリコン窒化膜の膜厚とその後行われる酸化処理の処理時間等で制御できる他、膜中含まれる窒素原子の深さ方向の濃度分布も酸化処理を行う時間、温度、酸素イオンの入射エネルギーを変化させることで制御することが可能である。

#### 【0035】

酸素イオンの入射エネルギーの好ましい条件としては、高いエネルギーを持つ酸素イオンの絶縁膜への打ち込みに起因したダメージを避けるため、基板に導入される酸素イオンの入射エネルギーは5eV以下であることが望ましい。酸素イオンのエネルギー制御方法としては、シース電位をプラズマ励起手段、高周波電界の印加タイミングのパルス化、プロセス条件等により変化させる方法や、基板に対してバイアス電圧を印加可能な電源を用いる方法などのいずれの方法であってもよい。

#### 【0036】

絶縁膜中の窒素原子は、界面欠陥の少ない高誘電率の絶縁膜を得るために、シリコン／シリコン酸窒化膜との界面近傍位置での窒素原子濃度が5%以下の濃度になるように酸素原子濃度のプロファイルを形成することが望ましい。また、ボロンなどの不純物の拡散抑制効果を得つつ十分高い誘電率を得るために、絶縁膜中に含まれる窒素原子の含有量は面密度換算で $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 以上 $1.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下であることが望ましい。

#### 【0037】

以上のようにして形成されたシリコン酸窒化膜は、MISFET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) のゲート絶縁膜、或いはMIS構造メモリ素子のキャパシタ絶縁膜として単体で用いるのに好適であるのは無論のこと、HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等の更に高い誘電率を持つhigh-k膜の下地バリア層として用いるのにも好適である。High-k材は、Al、Hf、Zr、Ti、Ta等を主成分とする金属酸化物あるいはそれらのシリケート膜、又はY、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Ho、Yb等を主成分とする希土類酸化物のいずれについても適用可能である。

#### 【0038】

処理装置100において、より低圧で処理するために、磁界発生手段を用いても良い。

本発明のプラズマ処理装置及び処理方法において用いられる磁界としては、スロットの幅方向に発生する電界に垂直な磁界であれば適用可能である。磁界発生手段としては、コイル以外でも、永久磁石でも使用可能である。コイルを用いる場合には過熱防止のため水冷機構や空冷など他の冷却手段を用いてもよい。

#### 【0039】

以下、マイクロ波プラズマ処理装置100の具体的な適用例を説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0040】

処理装置100の一例として、図3に示すマイクロ波プラズマ処理装置100Aを使用し、半導体素子のゲート絶縁膜の形成を行った。処理装置100Aはマイクロ波による表面波干渉プラズマを励起可能であり窒化処理及び酸化処理を同一処理室内で連続的に行つた。108Aは、マイクロ波を誘電体窓107を介してプラズマ処理室101Aに導入するためのスロット付無終端環状導波管である。なお、図2において、図1と同一部材は同一の参照符号を有し、対応する部材の変形例又は具体例には同一の参照符号にアルファベットを付している。

#### 【0041】

スロット付無終端環状導波管108Aは、TE10モードで、内壁断面の寸法が27mm×96mm（管内波長158.8mm）、導波管の中心径が151.6mm（一周長は管内波長の3倍）のものを用いた。スロット付無終端環状導波管108Aの材質は、マイクロ波の伝搬損失を抑えるため、すべてアルミニウム合金を用いている。スロット付無終端環状導波管108AのH面には、マイクロ波をプラズマ処理室101Aへ導入するためのスロットが形成されている。スロットは、長さ40mm、幅4mmの矩形で、中心直径が151.6mmの位置に、放射状に60°間隔で6本形成されている。スロット付無終端環状導波管108Aには、4Eチューナ、方向性結合器、アイソレーター、2.45GHzの周波数を持つマイクロ波電源（不図示）が順に接続されている。

#### 【0042】

被処理基体102としては8インチP型単結晶シリコン（面方位100、抵抗率10Ωcm）を使用した。まず、被処理基体102をプラズマ処理室101へ搬送し、支持台103上に設置した。このとき被処理基体102をヒータ104により300℃に加熱及び保持した。

#### 【0043】

次に、処理室101内にN<sub>2</sub>ガスを200sccmの流量で導入し、圧力調整機構106に設けられた圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を133Paに保持した。その後、2.45GHz、1kWのマイクロ波電力をマイクロ波供給手段108A及び誘電体窓107を介して処理室101内に投入し、プラズマPを発生させた。このとき発生した窒素プラズマを被処理基体102に60秒間暴露し、シリコン窒化膜の形成を行つた。このとき形成されたシリコン窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果1.8nmの膜厚であることが分かった。

#### 【0044】

次に、処理室101内を真空ポンプで10<sup>-3</sup>Paまで十分に真空引きを行つた後、O<sub>2</sub>ガスを200sccmの流量で導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を400Paに保持した。その後2.45GHz、1kWのマイクロ波電力をマイクロ波供給手段108A及び誘電体窓107を介して処理室101内に投入しプラズマPを発生させた。このとき発生した酸素プラズマをシリコン窒化膜上に30秒間暴露し、シリコン酸窒化膜へと改質を行つた。

#### 【0045】

以上のようにして形成されたシリコン酸窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果2.3nmの膜厚であることが分かった。また膜中の窒素濃度の深さ方向分布をRBS（Rutherford Back Scattering Spectroscopy）

を用い測定を行ったところ図4に示すような分布が得られ、膜中に導入された窒素の面密度は約 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と見積もられた。

#### 【0046】

次に、上記処理方法により作成されたシリコン酸窒化膜を用いてMOS構造をもつキャパシタを作成し、絶縁膜の電気特性評価を行った。その結果、C-V特性によるシリコン酸化膜換算膜厚(EOT)の測定結果は2.0nmと見積もられ酸化膜中への窒素の導入により誘電率が向上し薄膜化の効果が得られているのが確認された。

#### 【実施例2】

#### 【0047】

処理装置100の一例として、図3に示す処理装置100Bを使用し、半導体素子のゲート絶縁膜の形成を行った。処理装置100Bは、RF方式によるプラズマを励起可能であり、印加電力をパルス化して投入可能な高周波電源110を用いた。この装置を用いて窒化、及び酸化処理を行った。本実施例のプラズマ処理は、図8に示すように、窒化処理と酸化処理を独立した処理室301及び302において行った。なお、図3において、図1と同一部材は同一の参照符号を有し、対応する部材の変形例又は具体例には同一の参照符号にアルファベットを付している。

#### 【0048】

被処理基体102としては8インチP型単結晶シリコン(面方位100、抵抗率 $10\Omega\text{cm}$ )を使用した。まず、被処理基体102をプラズマ処理室101へ搬送し、支持台103上に設置した。このとき被処理基体102をヒータ104により $400^{\circ}\text{C}$ に加熱及び保持した。

#### 【0049】

処理室101内に $\text{N}_2$ ガスを $200\text{ sccm}$ の流量でガス供給手段105Bより導入し、圧力調整機構106に設けられた圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を $63.3\text{ Pa}$ に保持した。その後、 $13.56\text{ GHz}$ 、 $800\text{ W}$ のRF電力を高周波供給手段108B及び高周波透過手段107Aを介して処理室101内に投入し、プラズマPを発生させた。このとき発生した窒素プラズマを被処理基体102に120秒間暴露し、シリコン酸窒化膜の形成を行った。このとき形成されたシリコン酸窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果 $2.2\text{ nm}$ の膜厚であることが分かった。

#### 【0050】

次に、処理室101内を真空ポンプで $10^{-3}\text{ Pa}$ まで十分に真空引きを行った後、 $\text{O}_2$ ガスを $200\text{ sccm}$ の流量でガス導入手段105Bより導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を $266\text{ Pa}$ に保持した。その後、 $13.56\text{ GHz}$ 、 $800\text{ W}$ のRF電力を高周波供給手段108B及び高周波透過手段107Aを介して処理室101内に投入しプラズマPを発生させた。このときRF電力の印加電圧をデューティー比30%のパルス波として入射し、プラズマ中の電子温度の低下を図った。その結果、基板に発生するシース電位が変化し、入射する酸素イオンの入射エネルギーはRFの連続放電が約 $6\text{ eV}$ であるのに対し、RFをパルス化した場合約 $4\text{ eV}$ にまで低下することがプローブ測定の結果明らかとなった。このとき発生した酸素プラズマをシリコン酸窒化膜上に30秒間暴露し、シリコン酸窒化膜へと改質を行った。

#### 【0051】

以上のようにして形成されたシリコン酸窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果 $2.6\text{ nm}$ の膜厚であることが分かった。このとき酸素イオンの打ち込みによって絶縁膜中に生じたダメージを調べるためにSCAを用いて膜中に生じたチャージダメージ評価を行った。その結果、入射イオンエネルギーが高い条件の場合固定電荷密度が $6.3 \times 10^{11} \text{ q cm}^{-2}$ であるのに対し入射イオンエネルギーが低い条件の場合では固定電荷密度が $3.7 \times 10^{11} \text{ q cm}^{-2}$ と改善されていることが明らかとなった。

#### 【実施例3】

#### 【0052】

実施例3では窒化処理と酸化処理に対してそれぞれ別のプラズマ励起手段を用いた。ま

ず窒化工程については処理装置100Aを用いて処理を行いシリコン窒化膜の作成を行った。

#### 【0053】

被処理基体102としては8インチP型単結晶シリコン（面方位100、抵抗率 $10\Omega\text{ cm}$ ）を使用した。まず、被処理基体102をプラズマ処理室101へ搬送し、支持台103上に設置した。このとき被処理基体102をヒータ104により $400^\circ\text{C}$ に加熱及び保持した。

#### 【0054】

プラズマ装置室内に $\text{N}_2$ 、Heの混合ガスをそれぞれ50、450sccmの流量で導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を26.6Paに保持した。その後、2.45GHz、1kWのマイクロ波電力をマイクロ波供給手段108A及び誘電体窓107を介して処理室101内に投入し、プラズマPを発生させた。このとき発生した窒素プラズマを被処理基体102に20秒間暴露し、シリコン窒化膜の形成を行った。このとき形成されたシリコン窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果1.7nmの膜厚であることが分かった。

#### 【0055】

次に、プラズマ酸化処理は、図6に示すようなRFマグネットロン励起プラズマ処理装置100Cを用いた。シリコン窒化膜を酸化処理用の処理室302に搬送し、支持台101上に設置した。このとき窒化処理済の被処理基体102をヒータにより $300^\circ\text{C}$ に加熱及び保持した。次に、 $\text{O}_2$ 、Ar混合ガスをそれぞれ20、180sccmの流量でガス導入手段105Bより導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を400Paに保持した。その後、13.56MHz、450WのRF電力を電極に印加し、誘電体窓107Cを介してチャンバー内に投入しプラズマを発生させた。このとき発生した酸素プラズマをシリコン窒化膜上に45秒間暴露し、シリコン酸窒化膜へと改質を行った。以上のようにして形成されたシリコン酸窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果2.3nmの膜厚であることが分かった。

#### 【0056】

以上のようにして形成された絶縁膜を用いてMOS構造を持つキャパシタを作成して電気特性の評価を行った。その結果固定電荷密度 $2.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度、界面準位密度は $6.5 \times 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度と良好な結果が得られた。

#### 【実施例4】

#### 【0057】

本実施例では、プラズマ装置100Aを使用しシリコン基板の窒化、酸化を行い、シリコン酸窒化膜を形成した後ハフニウム酸化物を形成して半導体素子のゲート絶縁膜の形成を行った。

#### 【0058】

被処理基体102としては8インチP型単結晶シリコン（面方位100、抵抗率 $10\Omega\text{ cm}$ ）を使用した。まず、被処理基体102をプラズマ処理室101へ搬送し、支持台103上に設置した。このとき被処理基体102をヒータ104により $300^\circ\text{C}$ に加熱及び保持した。

#### 【0059】

プラズマ装置室内に $\text{N}_2$ ガスを550sccmの流量で導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を133Paに保持した。その後、2.45GHz、1kWのマイクロ波電力をマイクロ波供給手段108A及び誘電体窓107を介して処理室101内に投入し、プラズマPを発生させた。このとき発生した窒素プラズマを被処理基体102に60秒間暴露し、シリコン窒化膜の形成を行った。このとき形成されたシリコン窒化膜の膜厚をエリプソメーターで測定した結果1.7nmの膜厚であることが分かった。

#### 【0060】

次に、処理室101内を真空ポンプで $10^{-3}\text{ Pa}$ まで十分に真空引きを行った後、O

$_2$ 、He混合ガスをそれぞれ20、180 sccmの流量で導入し、圧力調整弁106aの開度を調整し、処理室101内の圧力を266 Paに保持した。その後、2.45 GHz、1 kWのマイクロ波電力をマイクロ波供給手段108A及び誘電体窓107を介して処理室101内に投入しプラズマPを発生させた。このとき発生した酸素プラズマをシリコン窒化膜上に20秒間暴露しシリコン酸窒化膜へと改質を行いシリコン酸窒化膜を形成した。

#### 【0061】

次に、被処理基体102に対してスパッタ法によりシリコン酸窒化膜上に膜厚2 nmのハフニウムを堆積させた後、RTOによる酸化を行い、酸化ハフニウム膜の形成を行った。

#### 【0062】

以上のようにして形成された絶縁膜を用いてMOS構造を持つキャパシタを作成して電気特性の評価を行った。その結果EOT 2.5、固定電荷密度 $2.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 、界面準位密度は $6.9 \times 10^{10} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 程度と良好な結果が得られた。

#### 【0063】

以上説明したように本実施例によれば、半導体基板上にプラズマ窒化を行った後プラズマ酸化を行うことで、界面準位や固定電荷といった欠陥の少ない良質なシリコン酸窒化膜を低温で形成することができ、これらを用いることで高性能なMOSデバイスを提供することができる。

#### 【0064】

以上、本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはいうまでもなく、その要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0065】

【図1】本発明の一実施例のマイクロ波プラズマ処理装置の概略断面図である。

【図2】図1に示すマイクロ波プラズマ処理装置を使用した絶縁膜の形成過程を説明する概略断面図である。

【図3】本発明の第1の実施例のプラズマ処理装置の概略断面図である。

【図4】図3に示すプラズマ処理装置を使用して作成された絶縁膜の窒素濃度プロファイルを説明するグラフである。

【図5】本発明の第2の実施例のプラズマ処理装置の概略断面図である。

【図6】本発明の第3の実施例のプラズマ処理装置の概略断面図である。

【図7】シリコン結晶中の不純物の拡散係数の温度依存性を示すグラフである。

【図8】図1に示すマイクロ波プラズマ処理装置を適用した処理システムの概略プロック図である。

【図9】本実施形態のプラズマ処理を説明するためのフローチャートである。

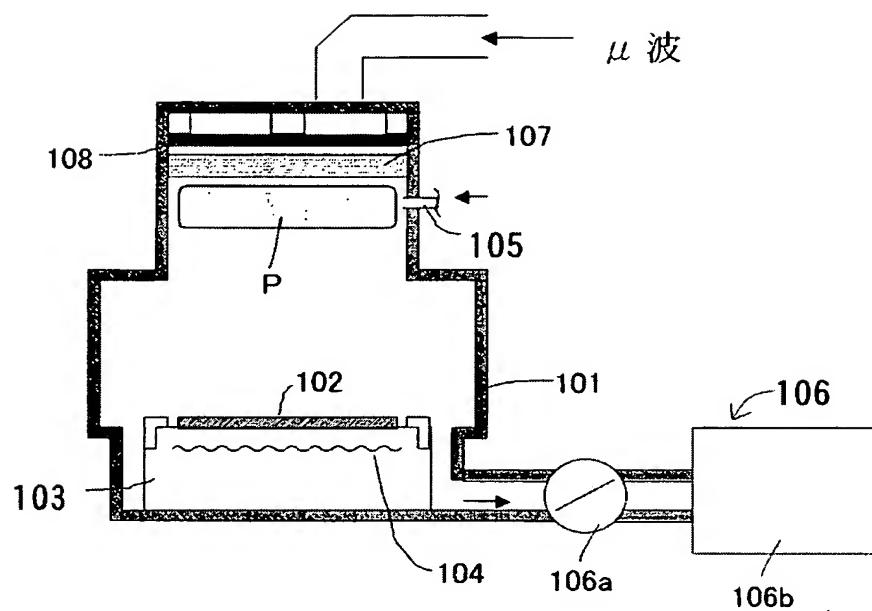
#### 【符号の説明】

#### 【0066】

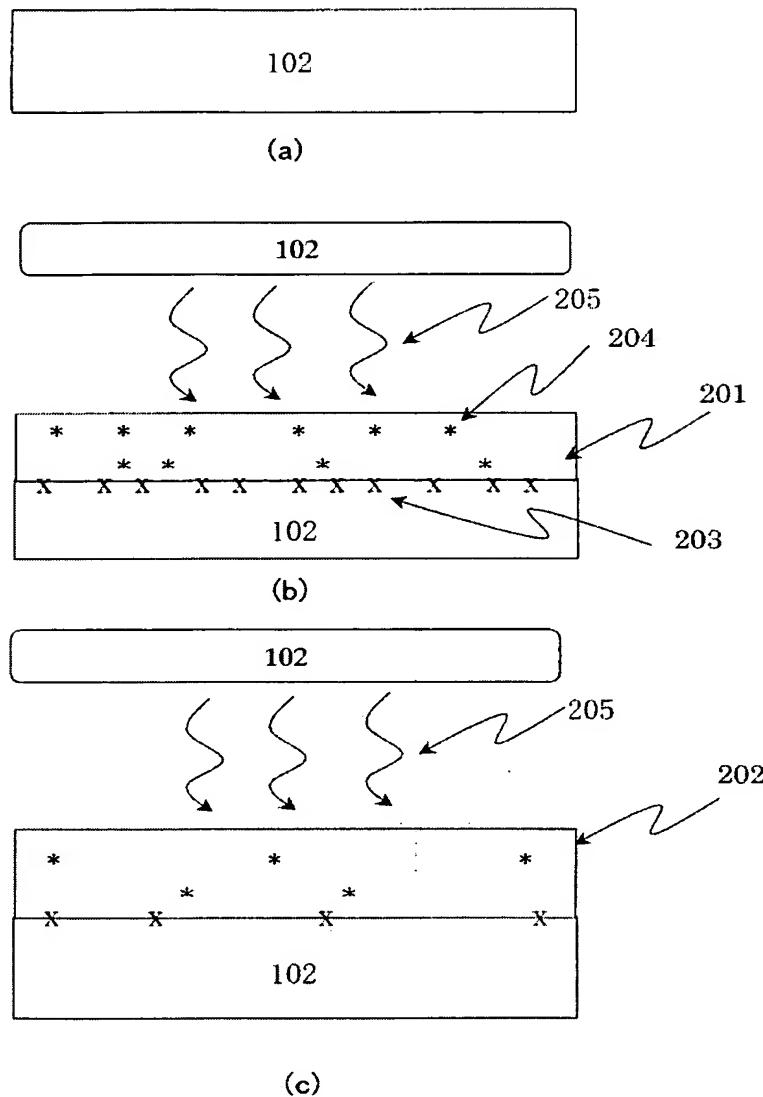
100、100A～100C	処理装置
101、101A～101C	プラズマ処理室
102	被処理基体
105、105A、105B	ガス導入部

【書類名】図面  
【図1】

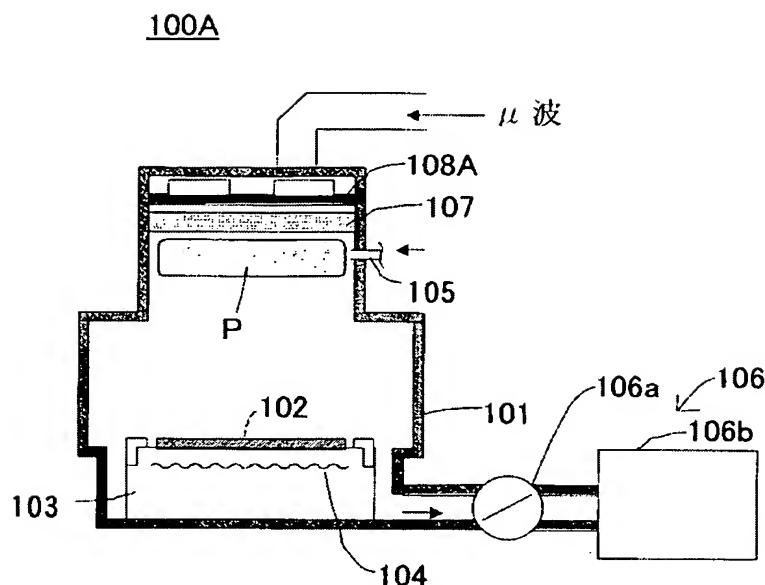
100



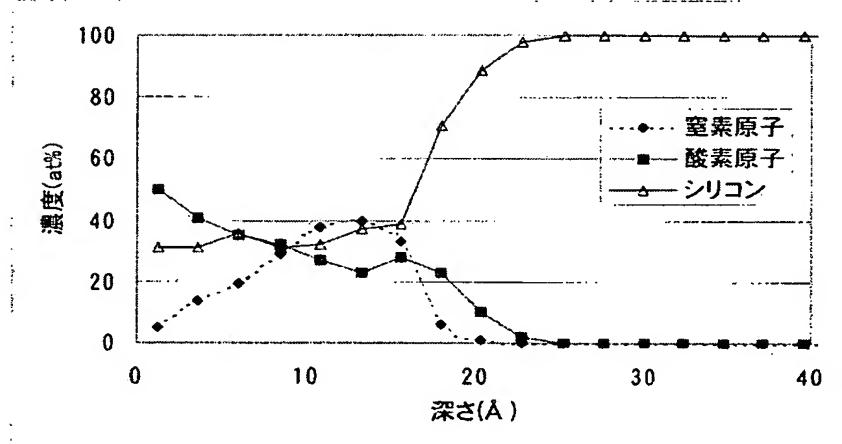
【図2】



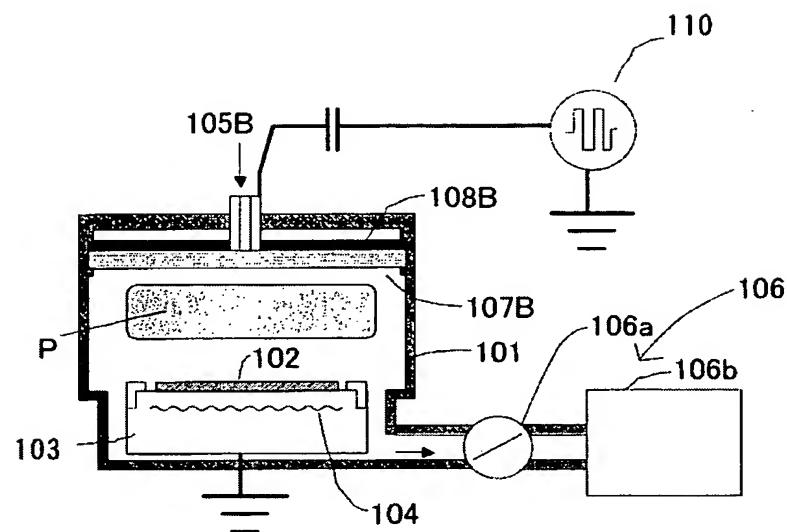
【図3】



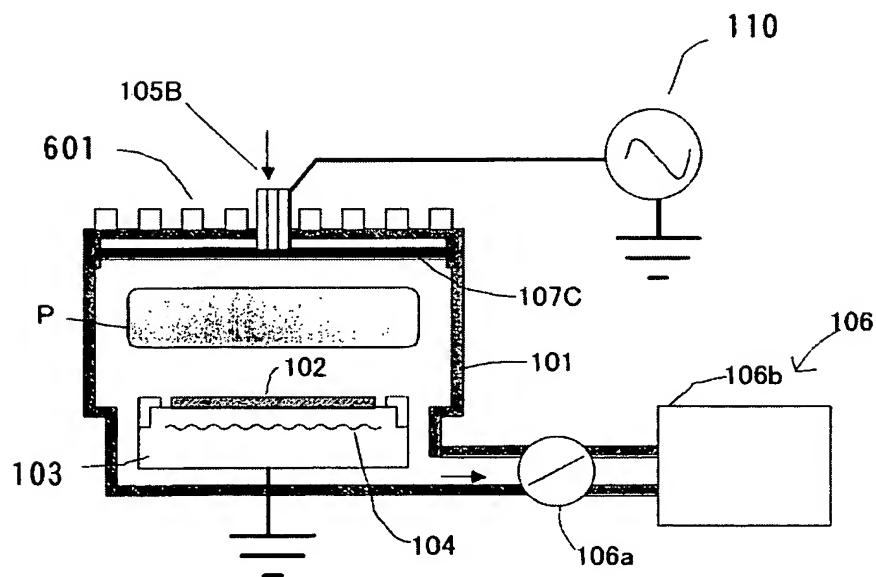
【図4】



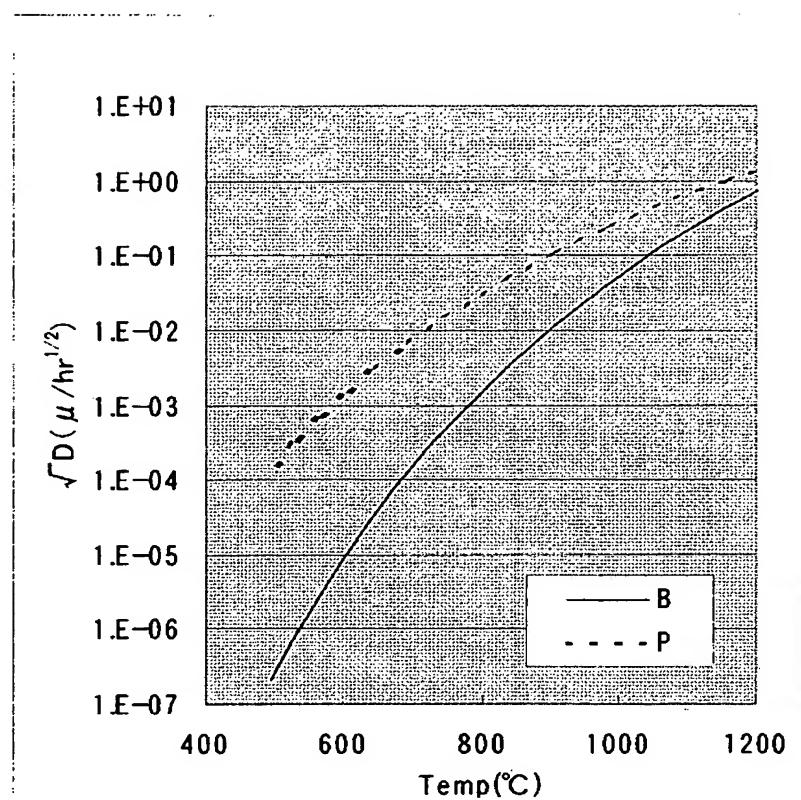
【図5】

100B

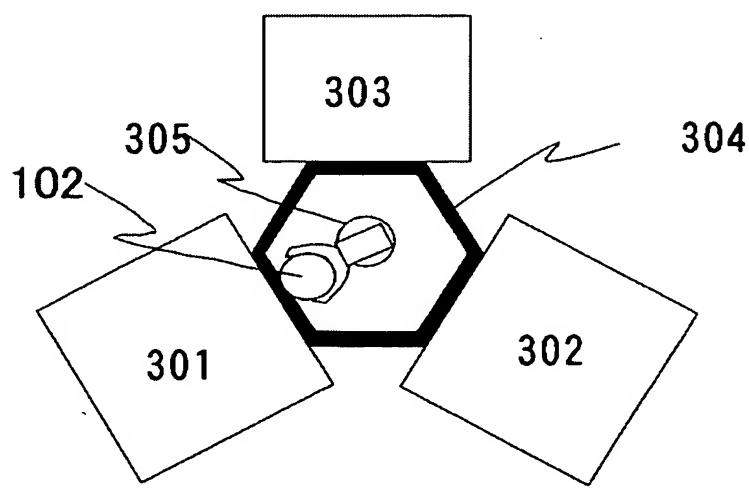
【図6】

100C

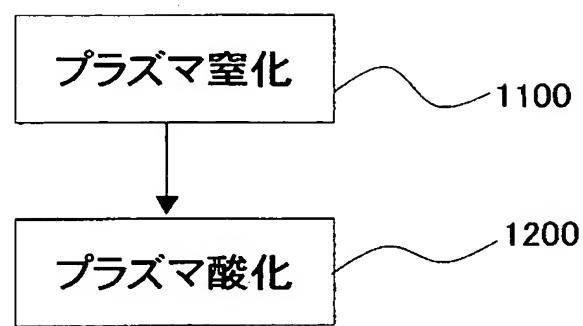
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高温加熱によらない方法で、高い信頼性を有する絶縁膜を形成する処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】 被処理基体の表面に酸窒化処理により絶縁膜を形成する処理方法であって、前記被処理基体に窒素原子を含むプラズマを照射して前記被処理基体の表面を窒化するステップと、前記窒化された前記被処理基体の前記表面に酸素原子を含むプラズマを照射して酸化するステップとを有する方法を提供する。

【選択図】

図1

特願 2003-389876

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社